

12-09-05

IFW



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In Re the Application of : **Francesc DIAZ GONZALEZ et al**
Filed : **July 29, 2003**
For : **POTASSIUM YTTERBIUM DOUBLE...**
Serial No. : **10/629,519**
Examiner : **Stephen J. Stein**
Art Unit : **1775**
Confirmation No. : **6047**

BEST AVAILABLE COPY

Commissioner For Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

December 8, 2005

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

S I R:

Applicant hereby submits a certified copy of **SPANISH** patent application no. **200100219** filed on **January 31, 2001**, from which priority was claimed in a priority claim filed on November 6, 2003.

Any fee, due as a result of this paper, may be charged to Deposit Acct. No. 50-1290.

Respectfully submitted,

Serle I. Mosoff
Reg. No. 25,900

CUSTOMER NO.: 026304
DOCKET NO.: HERR 20.550 (100700-00108)
TELEPHONE: (212) 940-8800
FAX: (212) 940-8986

Filed by Express Mail
(Receipt No. EV478557044US)
on December 8, 2005
pursuant to 37 C.F.R. 1.10.
by Serle I. Mosoff



MINISTERIO
DE CIENCIA
Y TECNOLOGIA



Oficina Española
de Patentes y Marcas

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 200100219, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 31 de Enero de 2001.

Madrid, 2 de abril de 2002

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.

P.D.

M MADRUGA



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

(1)	(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN
<input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA	MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD
	MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD

NUMERO DE SOLICITUD

P200100219

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M.

01 ENE 31 11:06

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO OEPM

(3) LUGAR DE PRESENTACION CODIGO

MADRID

28

(4) SOLICITANTES(S) APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA

FUNDACIÓ URV UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

NOMBRE

DNI

G-43-581321

(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE

DOMICILIO De L'escorxador, s/n

LOCALIDAD TARRAGONA

PROVINCIA TARRAGONA

PAIS RESIDENCIA ESPAÑA

NACIONALIDAD ESPAÑOLA

TELÉFONO

CODIGO POSTAL

43003

CODIGO PAIS

ES

CODIGO NACION

ES

(6) INVENTORES

(7) ☐ EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR

(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO

☒ EL SOLICITANTE NO EL INVENTOR O UNICO INVENTOR☒ INVENC. LABORAL ☐ CONTRATO ☐ SUCESION

APELLIDOS

NOMBRE

NACIONALIDAD

COD. NACION

DÍAZ GONZÁLEZ

FRANCESC

ESPAÑOLA

ES

PUJOL BAIGES

MARIA CINTA

ESPAÑOLA

ES

SOLÉ CARTAÑA

ROSA

ESPAÑOLA

ES

(9) TITULO DE LA INVENCION

MONOCRISTAL DE WOLFRAMATO DOBLE DE POTASIO E ITERBIO, OPCIONALMENTE DOPADO, PROCEDIMIENTO PARA SU PRODUCCIÓN Y APLICACIONES

(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P.

☐ SI☒ NO

(11) EXPOSICIONES OFICIALES

LUGAR

FECHA

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD

PAIS DE ORIGEN

COD. PAIS

NUMERO

FECHA

(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P.

☐ SI☐ NO

(14) REPRESENTANTE

APELLIDOS

NOMBRE

CODIGO

CARPINTERO LOPEZ

FRANCISCO

4030

DOMICILIO

LOCALIDAD

PROVINCIA

COD. POSTAL

C/ Alcalá, 35

MADRID

MADRID

28014

(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN

- ☒ DESCRIPCION. Nº DE PAGINAS..... 18
☒ REIVINDICACIONES. Nº DE PAGINAS. 3
☒ DIBUJOS. Nº DE PAGINAS..... 5
☒ RESUMEN
☐ DOCUMENTO DE PRIORIDAD
☐ TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD

- ☐ DOCUMENTO DE REPRESENTACION
☐ PRUEBAS
☒ JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS
☒ HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS
☒ OTROS

FIRMA DEL FUNCIONARIO

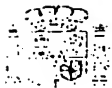
FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE

(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión: para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.

ILMO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

UNE A-4 MOD. 31011



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

NUMERO DE SOLICITUD

P200100219

FECHA DE PRESENTACION

01 ENE 31 11 00

HOJA INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS

☒ PATENTE DE INVENCION☐ MODELO DE UTILIDAD

4) SOLICITANTES

APELLIDOS O RAZON SOCIAL

NOMBRE

DNI

6) INVENTORES

APELLIDOS

NOMBRE

NAC.

AGUILÓ DÍAZ

MAGDALENA

ES

MATEOS FERRÉ

XAVIER

ES

MASSONS BOSCH

JAUME

ES

11) EXPOSICIONES OFICIALES

LUGAR:

FECHA:

12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD

PAIS DE ORIGEN

CODIGO

NUMERO

FECHA



PATENTE

RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD

P200100219

FECHA DE PRESENTACION

01/03/11/06

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

MONOCRISTAL DE WOLFRAMATO DOBLE DE POTASIO E ITERBIO, OPCIONALMENTE DOPADO, PROCEDIMIENTO PARA SU PRODUCCIÓN Y APLICACIONES

El monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio $[K_2Yb(WO_4)]$, opcionalmente dopado con uno o más iones de elementos pertenecientes a las tierras raras, presenta una estructura cristalográfica perteneciente al sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$ y es útil como material para láseres de estado sólido con emisión en el espectro visible, en particular, en el verde y en el azul, bombeados por diodos de radiación infrarroja.

GRAFICO

ESPAÑOLA DE PATENTES

OFICINA



Y MARCAS

DATOS DE PRIORIDAD

(31) NUMERO

(32) FECHA

(33) PAIS

A1

(2) PATENTE DE INVENCION

(1) NUMERO DE SOLICITUD

P 20 0 1 0 0 2 1 9

(22) FECHA DE PRESENTACION

(1) SOLICITANTE (SI)

FUNDACIÓ URV UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

NACIONALIDAD

ESPAÑOLA

DOMICILIO De L'escorxador, s/n

TARRAGONA

43003 TARRAGONA

(22) INVENTOR (ES) DIAZ GONZÁLEZ

FRANCESC

PUJOL BAIGES

MARIA CINTA

SOLE CARTANA

ROSA

AGUILÓ DÍAZ

MAGDALENA

(13) TITULAR (ES)

(11) N.º DE PUBLICACION

(45) FECHA DE PUBLICACION

(62) PATENTE DE LA QUE ES
DIVISIONARIA

GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)

(51) Int. Cl.

(54) TITULO

MONOCRISTAL DE WOLFRAMATO DOBLE DE POTASIO E
ITERBIO, OPCIONALMENTE DOPADO, PROCEDIMIENTO PARA
SU PRODUCCIÓN Y APLICACIONES

(57) RESUMEN (APORTACION VOLUNTARIA, SIN VALOR JURIDICO)

MONOCRISTAL DE WOLFRAMATO DOBLE DE POTASIO E ITERBIO,
OPCIONALMENTE DOPADO, PROCEDIMIENTO PARA SU PRODUCCIÓN Y
APLICACIONES

El monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio.
[KYb(WO₄)₂], opcionalmente dopado con uno o más iones de
elementos pertenecientes a las tierras raras, presenta una
estructura cristalográfica perteneciente al sistema monoclinico,
grupo espacial C2/c y es útil como material para láseres de
estado sólido con emisión en el espectro visible, en particular,
en el verde y en el azul, bombeados por diodos de radiación
infrarroja.

MONOCRISTAL DE WOLFRAMATO DOBLE DE POTASIO E ITERBIO, OPCIONALMENTE DOPADO, PROCEDIMIENTO PARA SU PRODUCCIÓN Y APLICACIONES

5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio, opcionalmente dopado con iones de elementos pertenecientes a las tierras raras, a un procedimiento para su obtención y a sus aplicaciones.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En los últimos años la investigación en tecnología láser se ha decantado por el desarrollo de láseres que emiten a longitudes de onda cada vez más pequeñas, y, por tanto, con una energía por fotón cada vez más grande. La creciente necesidad de láseres verdes y azules viene determinada tanto por la elevada capacidad de visualización (la agudeza visual en esta franja del espectro es superior) que presentan estos láseres como por el incremento en la resolución espacial que permiten obtener, lo que favorece una mayor miniaturización de los equipos que se pueden utilizar.

Actualmente hay dos vías de investigación abiertas para conseguir tales objetivos, una de ellas comprende el desarrollo de materiales semiconductores, basados fundamentalmente en el N_{Ga}, que pueden dar lugar a láseres de diodo con emisión en verde y azul, mientras que la otra se centra en la obtención de tales radiaciones (azul y verde) a partir de láseres de estado sólido bombeados por diodo que permiten obtener niveles de potencia muy considerables y emitir a longitudes de onda relativamente amplias, desde el infrarrojo a la franja visible con más longitud de onda (rojo). De esta manera se han

prepara (aunque sea mínimamente) de las condiciones óptimas de trabajo, y, consecuentemente, el rendimiento decae a valores inaceptables, dificultando, en la práctica, el empleo de estos dispositivos en las condiciones extremas que exigen los entornos industriales.

COMPENDIO DE LA INVENCION

La invención se enfrenta con el problema de desarrollar un material para la obtención de láseres de estado sólido con emisión en el visible, particularmente, en el verde o en el azul, bombeados por diodos de radiación infrarroja.

La solución proporcionada por esta invención se basa en el desarrollo de un monocristal de estructura monoclinica de wolframato doble de potasio e iterbio, opcionalmente dopado con iones de elementos pertenecientes a las tierras raras, que transforma eficientemente la radiación infrarroja en radiación verde o azul.

La solución proporcionada por esta invención aprovecha los procesos cuánticos de conversión y luminiscencia cooperativa asociados con las estructuras monocristalinas. Asimismo, la tecnología proporcionada por esta invención permite generar láseres que presentan unas características estables tanto desde el punto de vista mecánico como térmico y una operatividad mucho menos crítica que la de los láseres convencionales.

Una ventaja adicional de la solución proporcionada por la presenta invención radica en que, al estar basada en el empleo de un monocristal, se satisfacen las demandas de miniaturización de equipos que requiere el mercado actual.

Por tanto, un objeto de esta invención lo constituye un monocristal de estructura monoclinica de wolframato doble de potasio e iterbio, opcionalmente dopado con uno o más iones de

desarrollado láseres de estado sólido bombeados por diodo útiles para aplicaciones que requieren un nivel de potencia elevado pero que no son excesivamente exigentes en cuanto a la estabilidad de la señal, su calidad espectral o la energía por fotón.

La obtención de láseres de diodo que emiten en azul o verde choca directamente con la dificultad de tener que aplicar unos potenciales de polarización muy elevados que dificultan la estabilidad del funcionamiento e inciden negativamente en la vida útil del equipo. Aunque se ha comunicado el desarrollo de láseres de diodo para trabajar en el azul, la comunidad científica no se muestra excesivamente optimista respecto a las posibilidades de implementar este tipo de láseres en procesos industriales que requieran estabilidad en las prestaciones y suficientes horas de operatividad.

Actualmente el campo de investigación más activo y prometedor para la obtención de láseres azules aprovecha los efectos no lineales o mecánico-cuánticos asociados con los materiales cristalinos. La tecnología actual de los láseres de estado sólido permite doblar o triplicar la frecuencia de una señal luminosa infrarroja, lo que permite obtener una iluminación verde o azul (en el límite con el ultravioleta) a partir de la radiación emitida por un láser de estado sólido que tenga Nd como ión activo, por ejemplo, Nd:YAG (láser de estado sólido que utiliza una barra cilíndrica de granate de itrio y aluminio dopada con neodimio). Los problemas fundamentales con los que se enfrenta esta tecnología son debidos a que la eficiencia del proceso no lineal de conversión de radiación infrarroja a visible se ve drásticamente afectada por las condiciones de alineamiento del conjunto, la estabilización térmica del sistema, etc., lo que provoca que el sistema se

elementos pertenecientes a las tierras raras, que transforman eficientemente la radiación infrarroja en radiación verde o azul.

Un objeto adicional de esta invención lo constituye un procedimiento para la producción de dicho monocristal.

Otro objeto adicional de esta invención lo constituye el empleo de dicho monocristal en la fabricación de láseres de estado sólido con emisión en el verde o en el azul, bombeados por diodos de radiación infrarroja.

10

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 es una gráfica que muestra la curva de solubilidad del wolframato doble de potasio e iterbio (KYbW) en $K_2W_2O_7$.

15 La Figura 2 es una fotografía de un monocristal de KYbW proporcionado por esta invención.

La Figura 3 es una representación gráfica que muestra la situación de los ejes principales ópticos del KYbW respecto a los ejes cristalográficos.

20 La Figura 4 es una gráfica que muestra la ventana de transparencia del KYbW.

La Figura 5 es una gráfica que muestra el espectro de absorción óptica del KYbW.

25 La Figura 6 es una representación esquemática ilustrativa del proceso de emisión luminiscente en azul del KYbW.

La Figura 7 es un conjunto de gráficas que muestran distintos espectros de absorción óptica del KYbW:Er³⁺.

La Figura 8 es una representación esquemática ilustrativa del proceso de emisión luminiscente en verde del KYbW:Er³⁺.

30

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención proporciona un monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio $[KYb(WO_4)_2]$, en adelante KYbW, opcionalmente dopado con uno o más iones de elementos pertenecientes a las tierras raras.

En una realización particular, el monocristal proporcionado por la presente invención es un monocristal de KYbW, cuya producción, estructura y morfología cristalográfica, así como su caracterización óptica se describen en el Ejemplo 1. Este monocristal de KYbW emite luminiscentemente luz azul ($\lambda = 480$ nm) cuando es bombeado por un diodo con radiación infrarroja ($\lambda = 982$ nm).

En otra realización particular, el monocristal proporcionado por la presente invención es un monocristal de KYbW dopado con un ión de un elemento perteneciente a las tierras raras, por ejemplo, un lantánido, tal como el erbio. La cantidad de dopante que puede estar presente en el monocristal de KYbW dopado proporcionado por esta invención está comprendida entre 0,1% y 20% de átomos del elemento dopante respecto al potasio y al iterbio. En el Ejemplo 2 se describe la obtención de un monocristal de KYbW dopado con erbio $[KYbW:Er]$ y su caracterización óptica. Este monocristal de KYbW:Er emite luminiscentemente luz verde ($\lambda = 530$ nm) cuando es bombeado por un diodo con radiación infrarroja ($\lambda = 982$ nm).

Los monocristales proporcionados por esta invención pueden obtenerse por métodos convencionales, por ejemplo, mediante el empleo de la técnica de crecimiento en solución con germen superior [Top Seeded Solution Growth (TSSG)] utilizando un disolvente apropiado. Brevemente, las materias primas se mezclan, disuelven y homogenizan en un crisol dando lugar a una

solución formada por el disolvente y el soluto, a una temperatura superior a la temperatura de saturación, durante un periodo de tiempo apropiado, obteniéndose una solución que presenta un gradiente térmico tanto axial como radial para favorecer la nucleación en el centro de la superficie de la solución. A continuación, se introduce un germen de KYbW soportado por una barra de alúmina y sujeto con el hilo de platino, y se sitúa en el centro de la superficie de la solución para focalizar el crecimiento cristalino sobre este único punto. Posteriormente, se enfría lentamente la solución, mediante un ciclo térmico apropiado, consiguiéndose así la sobresaturación de la solución y la formación de los monocristales que se retiran de la solución y se enfrían lentamente a temperatura ambiente.

Los monocristales proporcionados por esta invención pueden utilizarse en la fabricación de láseres de estado sólido con emisión en el verde o en el azul, bombeados por un diodo de radiación infrarroja. Estos láseres presentan numerosas aplicaciones, por ejemplo, en el almacenaje y lectura de información con soporte óptico, en el alineamiento industrial y en aplicaciones médicas y quirúrgicas de los láseres.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención y no deben ser considerados en sentido limitativo de la misma.

EJEMPLO 1

Monocristales de wolframato doble de potasio e iterbio

En este ejemplo se describe la producción de monocristales de $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$, [KYbW] en forma monocristalina, su estructura y morfología cristalográfica, así como su caracterización óptica.

1.1 Crecimiento cristalino del KYbW

El método de crecimiento para producir monocristales de KYbW en forma monocristalina utilizado ha sido el del TSSG utilizando como disolvente el $K_2W_2O_7$. La curva de solubilidad del KYbW en dicho disolvente se muestra en la Figura 1.

Los experimentos de crecimiento cristalino se realizaron en un horno vertical cilíndrico con resistencia de AF Khantal. La temperatura se controlaba con una precisión de $\pm 0,1$ K con un controlador/programador Eurotherm conectado a un termopar de Pt-Pt 10% Rh. Se utilizaron crisoles cónicos de platino de 25 cm³ de volumen, 35 mm de diámetro superior, 20 mm de diámetro inferior y 35 mm de altura para preparar 50 g de solución usando los reactivos K_2CO_3 (11,0384 g), Yb_2O_3 (1,9203 g) y WO_3 (39,2963 g) de Aldrich y Fluka (grado de pureza analítico 99,9%). La mezcla se homogeneizó manteniendo la solución sobre unos 50 K por encima de la temperatura de saturación durante un periodo de tiempo comprendido entre 5 y 6 horas. Posteriormente, se determinó la temperatura de saturación observando el crecimiento/disolución de un germen cristalino en contacto con la superficie de la solución. En todos los experimentos de crecimiento, la temperatura de saturación se mantuvo en el intervalo comprendido entre 1.180 K y 1.188 K.

Los procesos de crecimiento empiezan con gérmenes paralelepípedicos de KYbW orientados cristalográficamente tocando el centro de la superficie de la solución. La orientación del germen más recomendada es la dirección b. El gradiente térmico axial en la solución utilizada es de 1 K/cm, siendo el fondo más caliente que la superficie. El gradiente térmico radial es también de 1 K/cm, siendo las paredes del crisol más calientes que el centro, favoreciendo así la nucleación en el centro de la superficie de la solución. La sobresaturación se consiguió por enfriamiento lento de la

temperatura de la solución a un ritmo de 0,1 K durante 10 K/h. La rotación más conveniente del cristal es de 60 rpm asegurando así el crecimiento volúmico debido al flujo convectivo cercano al cristal. Para minimizar choques térmicos, los monocristales se retiraron lentamente de la solución y se enfriaron hasta temperatura ambiente a un ritmo de 15 K/h.

La Figura 2 presenta un ejemplo de monocristal de KYbW obtenido según la técnica previamente descrita.

1.2 Estructura cristalográfica del KYbW

La estructura cristalográfica del KYbW pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial C2/c, y sus parámetros de celda unidad son los siguientes: $a = 10,590(4)$ Å, $b = 10,290(6)$ Å, $c = 7,478(2)$ Å y $\beta = 130,70(2)^\circ$, con $Z = 4$.

El poliedro de coordinación del W^{6+} es un octaedro distorsionado, las distancias de enlace W-O están en el intervalo de distancias (W-O): 1,735(6)-2,327(6) Å. Estos se unen entre sí mediante la compartición de aristas del tipo $O(2)-O(2)^1$ [(i) $-x, -y, 1-z$] formando una doble unidad. Estas unidades se unen entre ellas, formando una cadena que avanza a lo largo de la dirección c compartiendo un vértice, el oxígeno $O(4)$.

La distancia W-Wⁱ entre poliedros que comparten una arista es de 3,266(2) Å y cuando un poliedro comparte vértices es de 3,739(2) Å.

Se ha de destacar que la arista compartida entre octaedros es el enlace $O(2)-O(2)^1$ más corto dentro de esta figura de coordinación (la densidad electrónica de los O^{2-} será más baja ya que la comparten con 2 cationes diferentes W^{6+}), siguiendo esta misma tendencia, la segunda arista más corta será la compartida con el YbO_6 .

Hay cuatro posiciones estructurales equivalentes de Yb^{3+} en la celda unidad. El iterbio presenta una esfera de coordinación de 8 oxígenos, configurando un poliedro de coordinación en forma de antiprisma cuadrado. El iterbio se sitúa en las posiciones atómicas 2 (C_2), es decir, en los ejes binarios. El poliedro de coordinación 8 está constituido por 6 distancias más cortas Yb-O en el intervalo 2,198(7)-2,312(6) Å, y por 2 más largas (2,711(6) Å).

Estos poliedros forman una cadena simple en la dirección (101) compartiendo una arista, $\text{O}(3)-\text{O}(3)^+$, entre 2 poliedros consecutivos.

La distancia más corta entre Yb-Yb dentro de la matriz es de 4,049 Å. Los poliedros de coordinación de estos 2 iterbios forman parte de la misma cadena.

El catión K^+ también se encuentra encima del eje binario igual que el Yb^{3+} . Presenta una coordinación de 12 oxígenos a su alrededor, con distancias que varían entre 2,706(8)-3,430(8) Å. Su poliedro de coordinación es un icosaedro distorsionado. Estos poliedros se unen compartiendo aristas a lo largo de las direcciones (101) y (110), formando así una capa bidimensional. Estas cadenas llenan los agujeros que quedan del entramado de poliedros de wolframio e iterbio.

Todos los poliedros de la estructura del KYbW están relacionados entre sí por los aniones O^{2-} . Las figuras de coordinación de los cationes Yb^{3+} y W^{6+} , comparten una arista de tipo $\text{O}(2)-\text{O}(3)$ que es una de las distancias entre oxígenos más corta dentro de la estructura del KYbW . Se observa también que YbO_3 y KO_{12} , alternativamente, forman una cadena paralela a las dobles cadenas de octaedros de W, a lo largo de la dirección cristalográfica c . Esta cadena avanza mediante la compartición de 2 aristas, $\text{O}(1)-\text{O}(3)$ y $\text{O}(1)-\text{O}(2)$.

El poliedro de potasio está localizado entre 3 diferentes
dobles cadenas de W compartiendo 4 aristas con 4 octaedros
diferentes que pertenecen a una sola doble cadena de W, mientras
que con las otras 2 cadenas de W tan solo comparte 2 aristas por
5 cada doble cadena.

En las Tablas 1-3 se recogen datos estructurales del
crystal y de las condiciones de la resolución de la estructura
por difracción de rayos X del monocristal (Tabla 1), así como
de las coordenadas atómicas de los átomos dentro de la celda
10 elemental (Tabla 2) y de una selección de las distancias
interatómicas (Tabla 3).

Tabla 1
Datos estructurales y condiciones de resolución
15 de la estructura del KYbW

<u>Datos del cristal</u>	
KYb(WO ₄) ₂	Radiación K α Mo
Peso molecular: 707,84	λ : 0,71069 Å
20 Monoclínico	Parámetros de la celda tras 25 reflexiones
a = 10,590(4) Å	θ : 12-21°
b = 10,290(6) Å	μ : 52,840 mm ⁻¹
c = 7,478(2) Å	T: 293(2) K
25 β = 130,70(2)°	Esfera
V = 617,8(5) Å ³	0,2 mm de diámetro
Z = 4	Incoloro
D _x : 7,610 Mg m ⁻³	
D _m : (no medido)	
30 <u>Recoigida de datos</u>	
Difractómetro Enraf-Nonius CAD4	R _{int} : 0,0457
barridos ω -2 θ	θ_{max} : 30,07°
Corrección absorción: esférica	h: -14→11
35 1875 reflexiones medidas	k: 0→14

Reflexiones independientes

1: 0→10

Reflexiones con $I > 2\sigma(I)$

Frecuencia de 3 reflexiones estándar:

120 minutos

Disminución de la intensidad: nada

Ajuste finoAjuste fino sobre F^2 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]: 0,0445$ $\Delta\rho_{\max}: 0,465$ eA

WR(F): 0,1106

 $\Delta\rho_{\min}: -0,143$ eA

G: 1,104

Corrección extinción: nada

909 reflexiones

56 parámetros

 $w: 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1000P)^2]$ Factores de dispersión de
International Tables for
Cristallography (Vol. C)donde $P: (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ 15 $(\Delta/\sigma)_{\max}: 0,007$

Tabla 2

Coordenadas atómicas dentro de la celda unidad

Atomo	Posición Wyckoff	x	y	z	U(eq)
Yb	4e	0	0,72860(6)	0,2500	0,0060(2)
W	8f	0,19722(5)	-0,00004(3)	0,73560(6)	0,0045(2)
K	4e	0,5000	0,2049(4)	0,7500	0,0145(6)
O1	8f	0,3736(8)	-0,0860(8)	0,8115(11)	0,0110(13)
O2	8f	0,0241(8)	-0,1103(7)	0,4636(11)	0,0067(11)
O3	8f	0,2783(7)	0,1584(6)	0,8732(10)	0,0050(11)
O4	8f	0,1907(8)	-0,0784(7)	0,9378(11)	0,0091(12)

20

Tabla 3

Distancias interatómicas en el KYbW

W-O4	1,755(6)	Yb-O2 ⁱⁱⁱ	2,198(7)	K-O4 ⁱⁱⁱ	2,706(8)	W-W ⁱ	3,266(2)

W-O1	1,702(7)	Yb-O1	3,226(7)	K-O4	3,811(7)	W-W	3,739(2)
W-O2	1,817(6)	Yb-O3	2,312(6)	K-O1	2,884(7)	W-W	3,739(2)
W-O3	1,860(6)	Yb-O3	2,711(6)	K-O2	2,997(7)		
W-O2	2,109(6)			K-O3	3,068(6)	W-Yb	3,531(2)
W-O4	2,327(6)			K-O1	3,430(8)	W-Yb	3,811(2)
						W-Yb	3,921(2)
						W-Yb	3,931(2)
						W-K	3,665(3)
						W-K	3,726(4)
						W-K	3,780(3)
						Yb-K	3,7469(10)
						Yb-K	3,7469(10)

i: -x, -y, -z

vii: $1/2+x, 1/2+y, z$

xiii: x, y-1, z

ii: x, -y, z-1/2

viii: $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$

xiv: x-1/2, y-1/2, z

iii: x, 1+y, z

ix: x, -y, 1/2+z

xv: x-1/2, 1/2+y, z

5 iv: $1/2-x, 1/2-y, 1-z$

x: x, 1-y, 1/2+z

v: x-1/2, 1/2+y, z-1

xi: $1/2+x, y-1/2, 1+z$

vi: x, 1-y, z-1/2

xii: $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$

10

1.3 Morfología del KYbW

El KYbW presenta un hábito cristalino formado por las caras (110), (111), (010) y (310). Las tres primeras están claramente más desarrolladas que la otra.

15 En el crecimiento de estos monocristales se observa que el hábito a lo largo de la dirección c es mayor (aproximadamente doble) que en las otras dos direcciones cristalográficas.

1.4 Caracterización óptica del KYbW

1.4.1 Ejes principales ópticos

El KYbW presenta una marcada anisotropía óptica debida a su naturaleza monoclinica. Por tanto, es necesario conocer la posición de los ejes principales ópticos respecto a los ejes cristalográficos de este material. Los ejes principales ópticos son los correspondientes a las direcciones ópticas donde los índices de refracción son máximo, medio y mínimo respectivamente (denominados Ng, Nm y Np en esta descripción).

Como se puede ver en la Figura 3, y en concordancia con su naturaleza monoclinica, los ejes principales ópticos quedan desplazados respecto a los ejes cristalográficos del material. Concretamente, el eje principal óptico Ng está situado a un ángulo de 19° en sentido horario respecto al eje cristalográfico c, con el eje cristalográfico b positivo emergente del dibujo. Consecuentemente, el eje principal óptico Nm se sitúa a $59,7^\circ$ respecto al eje cristalográfico a girando en sentido horario hacia c. Por último, el eje principal óptico Np es paralelo al eje cristalográfico b [véase la Figura 3].

1.4.2 Ventana de transparencia

La ventana de transparencia del KYbW obtenido presenta un intervalo comprendido desde 330 nm hasta 5.300 nm, con una clara absorción entre 820 y 1.100 nm, tal y como se muestra en la Figura 4.

1.4.3 Absorción óptica del KYbW

El KYbW presenta un único multiplete de absorción óptica. La principal banda de absorción es debida al iterbio, lantánido constituyente de la matriz. La absorción óptica del iterbio está

situada en la zona espectral de 820 a 1.100 nm y es debida a la transición electrónica $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$. El Yb^{3+} solo presenta un multiplete de absorción debido a su configuración electrónica $4f$ que solamente presenta un estado excitado, el $^4F_{5/2}$. Los experimentos de absorción óptica se realizaron con láminas de KYbW cortadas perpendicularmente al eje cristalográfico b y con un grosor de 200 μm .

En la Figura 5 se muestra el espectro de absorción óptica del KYbW realizado a temperatura ambiente en el intervalo comprendido entre 300 y 3.000 nm ($33.333\text{-}3.333\text{ cm}^{-1}$). El significado de "G", "M" y "P" en dicha figura indica que los espectros se han realizado con luz polarizada en la dirección paralela a la dirección principal óptica N_g , N_m y N_p respectivamente, de la matriz KYbW.

15

1.4.4 Emisión del KYbW

Al ser irradiado con radiación láser, haciendo uso de un láser de diodo de $\lambda = 982\text{ nm}$, el monocristal de KYbW emite luminiscentemente radiación azul que puede ser utilizada para el desarrollo de láseres azules de estado sólido bombeados por diodo, tanto de baja potencia como de media e incluso alta potencia. Se han realizado medidas de la vida media a temperatura ambiente. El resultado se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4
Vida media del KYbW

	λ_p (nm)	λ_e (nm)	τ (μ s)
KYbW	982	480 (azul)	300

Una posible explicación de dicho efecto se presenta en el esquema mostrado en la Figura 6.

EJEMPLO 2

Cristales de KYbW dopados con Er^{3+}

2.1 Obtención de cristales de KYbW:Er^{3+}

Se han obtenido unos cristales de KYbW dopados con erbio [KYbW:Er^{3+}] siguiendo la metodología utilizada para la obtención de los cristales de KYbW sin dopar [Ejemplo 1.1], pero añadiendo a la mezcla de reactivos la cantidad adecuada de óxido de erbio (Er_2O_3) con el fin de insertar la cantidad dopante que se pretende. Las materias primas y las cantidades utilizadas de las mismas se recogen en la Tabla 5.

Tabla 5

% átomos de Er en la solución	% átomos de Er en el cristal	K_2CO_3 (g)	Yb_2O_3 (g)	Er_2O_3 (g)	WO_3 (g)
0,1	0,12	11,05	1,92	$1,9 \times 10^{-3}$	39,32
0,5	0,6	11,09	1,92	$9,4 \times 10^{-3}$	39,48
1	1,2	11,14	1,92	0,019	39,69
3	3,6	11,38	1,92	0,058	40,51

5	6	11,62	1,92	0,099	41,36
10	12	12,26	1,92	0,21	43,55
15	18	12,98	1,92	0,33	46,22
20	24	13,80	1,92	0,47	49,12

El KYbW:Er^{3+} presenta un intervalo de temperaturas de saturación en función del porcentaje de erbio comprendido entre 1.171 K y 1.176 K.

En una realización particular, con la solución utilizada y con el método de crecimiento que se ha llevado a cabo, el coeficiente de distribución de este dopaje en el KYbW es superior a 1.

2.2 Espectroscopía del KYbW:Er^{3+}

2.2.1 Absorción óptica del KYbW:Er^{3+}

La absorción óptica del KYbW:Er^{3+} se ha llevado a cabo en el intervalo espectral comprendido entre 300 y 3.000 nm. Se ha tenido en cuenta la anisotropía óptica del material haciendo los espectros con luz polarizada paralela en las tres direcciones ópticas principales anteriormente citadas. Los espectros se han realizado a 6 K con el fin de eliminar interferencias de absorción debidas a las vibraciones térmicas y debidas también a la población de los subniveles del estado fundamental.

Los espectros de absorción óptica del KYbW:Er^{3+} se presentan en la Figura 7, en donde se muestran todas las absorciones propias del ión erbio en el intervalo de 6.000-30.000 cm^{-1} . Todos los multipletes de absorción son característicos del erbio dentro de esta matriz, aun así, los multipletes de más significado de cara a la obtención de la

emisión en verde son los incluidos en el intervalo de 6.000-21.000 cm^{-1} . El significado de "G", "M" y "P" en dicha figura indica que los espectros se han realizado con luz polarizada en la dirección paralela a la dirección principal óptica N_z , N_m y N_l respectivamente, de la matriz KYbW.

2.2.2 Emisión luminiscente en verde

El KYbW:Er³⁺ emite luminiscentemente en verde ($\lambda = 530 \text{ nm}$), tras ser bombeado con radiación láser mediante un láser de diodo a $\lambda = 982 \text{ nm}$. La radiación verde se justifica por la emisión del nivel $^4S_{3/2}$ del Er³⁺ al nivel fundamental.

Se han realizado medidas de la vida media a temperatura ambiente y el resultado se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6

Vida media del KYbW:Er³⁺

	λ_p (nm)	λ_e (nm)	τ (μs)
KybW:Er [Er ³⁺]: $6,52 \cdot 10^{19} \text{ at/cm}^3$	982	530 (verde)	300

Una posible interpretación de la emisión de luz verde se presenta en el esquema mostrado en la Figura 8.

REIVINDICACIONES

1. Un monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio, de fórmula $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$, opcionalmente dopado con uno o
5 más iones de elementos pertenecientes a las tierras raras.

2. Monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio según la reivindicación 1, de fórmula $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$, cuya estructura
cristalográfica pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial
10 C2/c .

3. Monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio según la reivindicación 2, cuyos parámetros de celda unidad son:
 $a = 10,590(4) \text{ \AA}$, $b = 10,290(6) \text{ \AA}$, $c = 7,478(2) \text{ \AA}$ y $\beta =$
15 $130,70(2)^\circ$, con $Z = 4$.

4. Monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio según la reivindicación 2, cuya morfología presenta un hábito
cristalino formado por las caras (110) , (111) , (010) y (310) .
20

5. Monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio según la reivindicación 2, en el que el eje b positivo es
emergente del dibujo (Figura 3); el eje principal óptico Ng está
situado a un ángulo de 19° en sentido horario respecto al eje
25 cristalográfico c ; el eje principal óptico Nm se sitúa a $59,7^\circ$
respecto al eje cristalográfico a girando en sentido horario
hacia c ; y el eje principal óptico Np es paralelo al eje
cristalográfico b .

30 6. Monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio según la reivindicación 2, que presenta absorción óptica entre

480 y 1.100 nm.

7. Monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio según la reivindicación 2, que emite luminiscentemente luz azul ($\lambda = 480$ nm) cuando es bombeado con radiación infrarroja de $\lambda = 982$ nm.

8. Monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio según la reivindicación 1, de fórmula $KYb(WO_4)_2$, dopado con una ión de un elemento lantánido.

9. Monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio según la reivindicación 8, en el que la cantidad de dopante presente en dicho monocristal de KYbW dopado está comprendida entre 0,1% y 20% de átomos del elemento dopante respecto al potasio y al iterbio.

10. Monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio según la reivindicación 8, en el que dicho elemento lantánido es el erbio.

11. Monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio según la reivindicación 10, en el que el coeficiente de distribución del dopaje con erbio en el KYbW es superior a 1.

12. Monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio según la reivindicación 8, que emite luminiscentemente luz verde ($\lambda = 530$ nm) cuando es bombeado con radiación infrarroja de $\lambda = 982$ nm.

13. Un procedimiento para la producción de un monocristal de

wolframato doble de potasio e iterbio, de fórmula $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$, opcionalmente dopado con uno o más iones de elementos pertenecientes a las tierras raras, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende mezclar y disolver las materias primas formándose una disolución que comprende un disolvente y un soluto, a una temperatura superior a la temperatura de saturación, durante un periodo de tiempo apropiado, hasta obtener una solución homogénea que presenta un gradiente térmico tanto axial como radial que favorece la nucleación en el centro de la superficie de la solución, introducir un germen de KYbW soportado por una barra de alúmina y sujeto con el hilo de platino, y situarlo en el centro de la superficie de la solución para focalizar el crecimiento cristalino sobre este único punto y enfriar lentamente la solución, para conseguir la sobresaturación de la solución y la formación de los monocristales que se retiran de la solución y se enfrían lentamente a temperatura ambiente.

14. Un láser de estado sólido con emisión en el verde o en el azul, bombeado por un diodo de radiación infrarroja que comprende un monocristal de wolframato doble de potasio e iterbio, de fórmula $\text{KYb}(\text{WO}_4)_2$, opcionalmente dopado con uno o más iones de elementos pertenecientes a las tierras raras, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

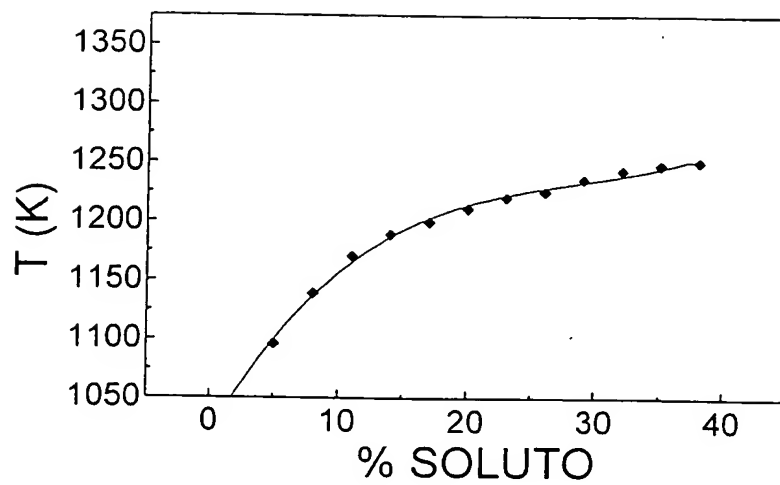


FIGURA 1

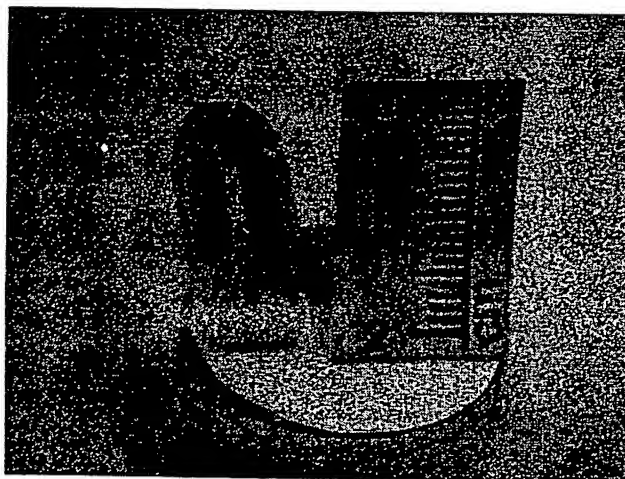


FIGURA 2

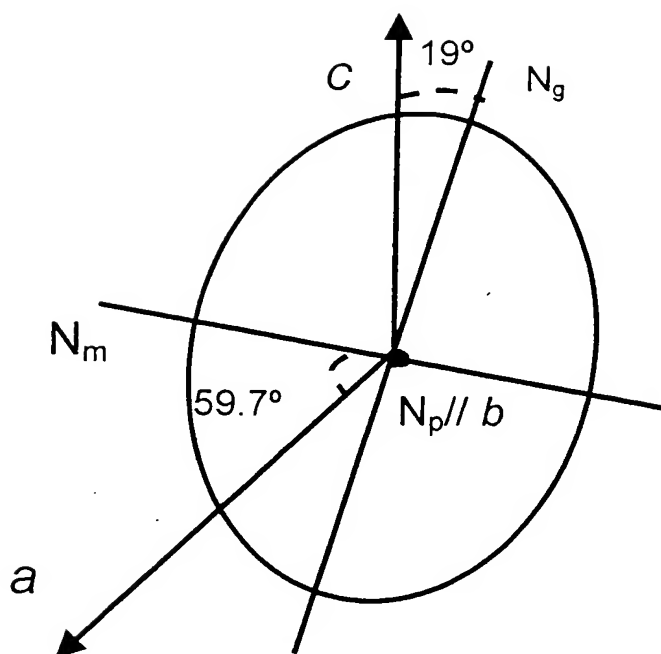


FIGURA 3

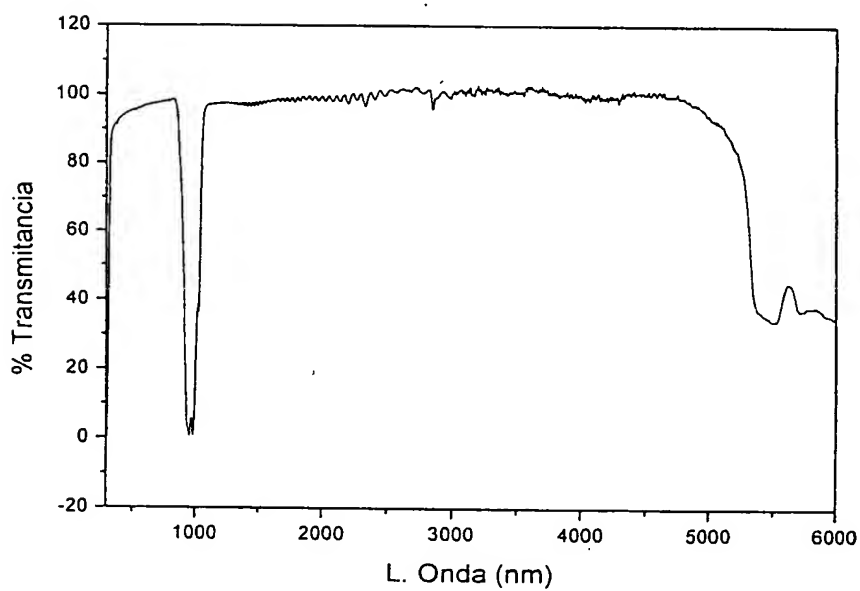


FIGURA 4

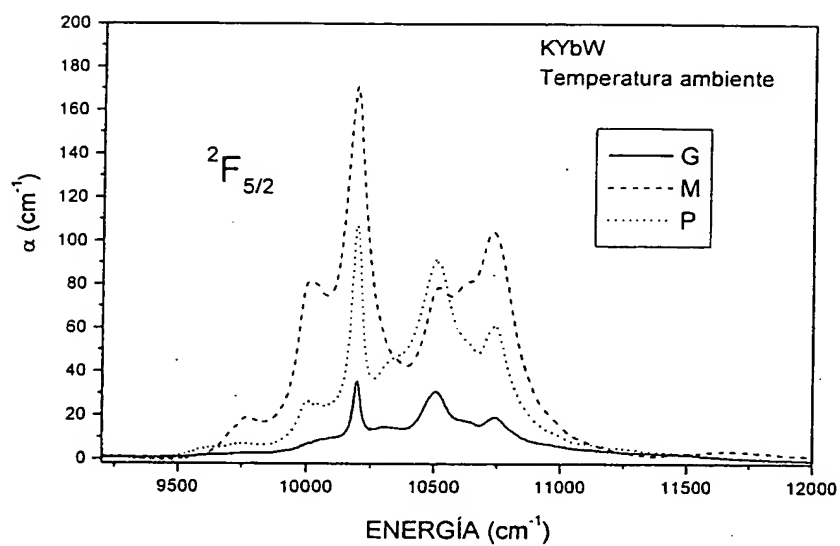


FIGURA 5

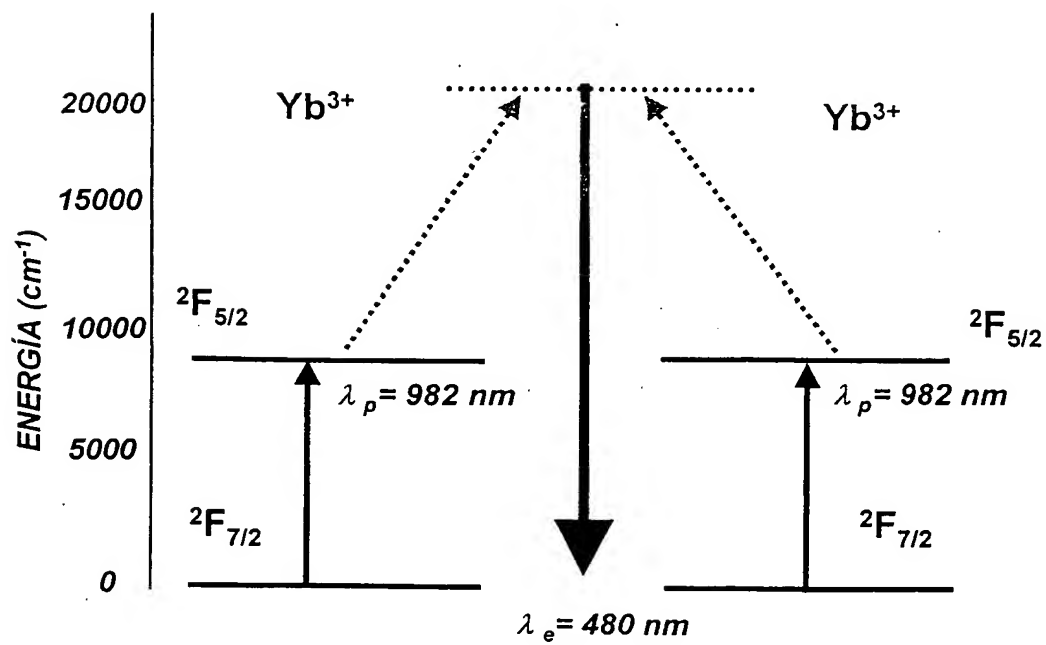


FIGURA 6

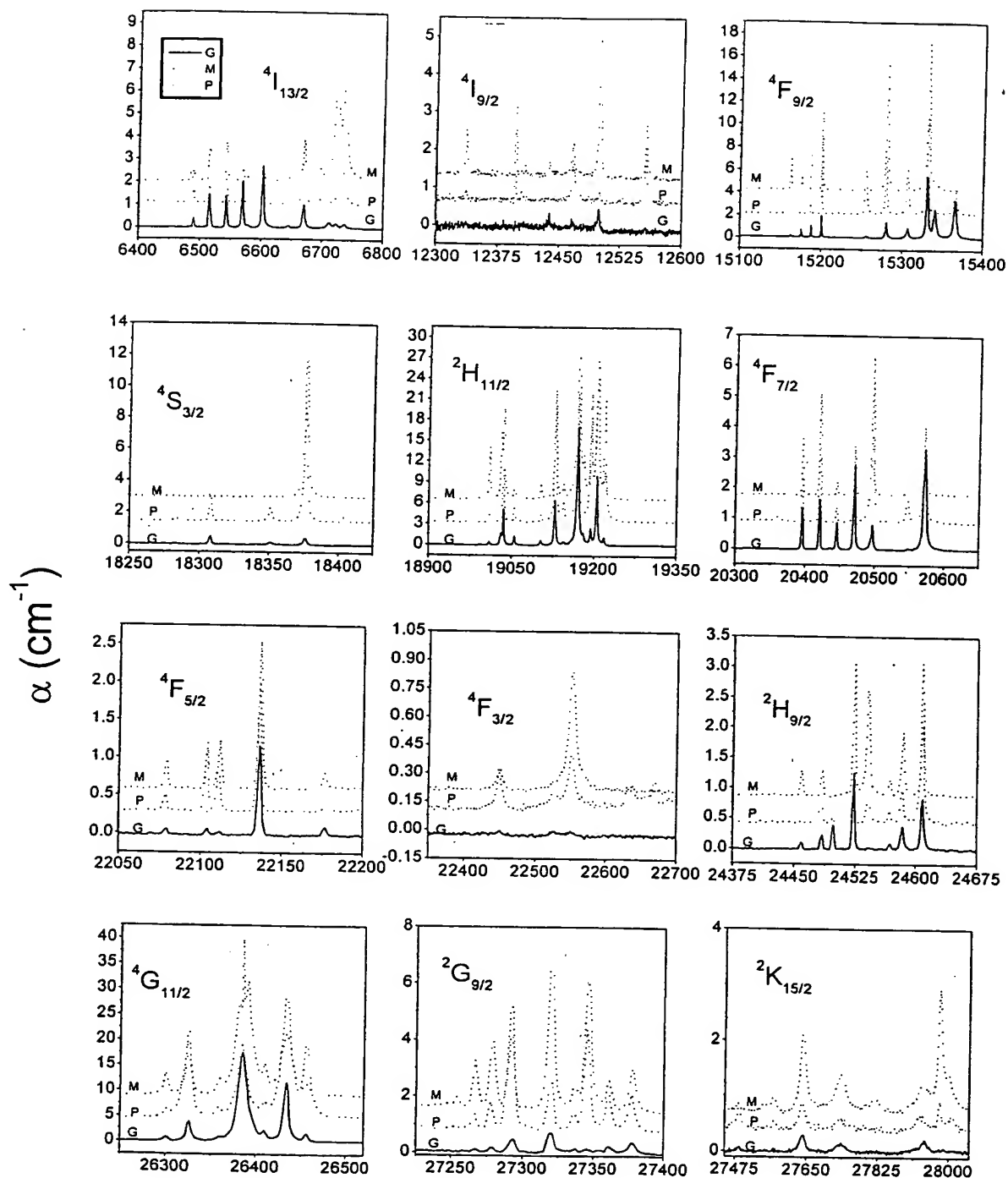
ENERGIA (cm^{-1})

FIGURA 7

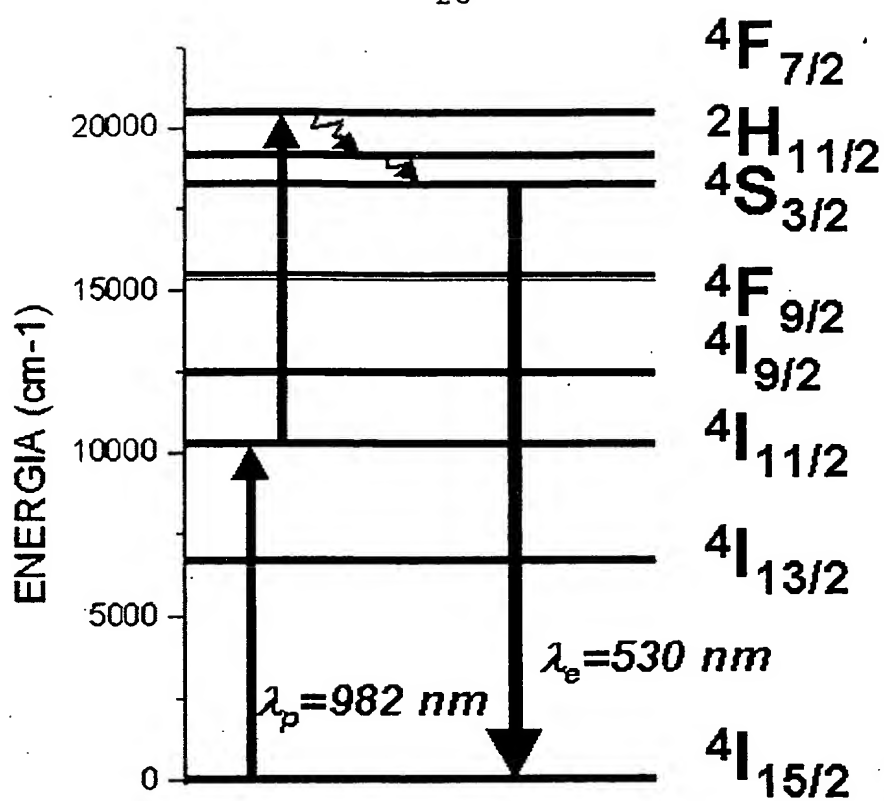


FIGURA 8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.